

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-100448

(43) 公開日 平成11年(1999) 4月13日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	F I
C 0 8 J 3/20	C E S	C 0 8 J 3/20 C E S Z
3/24	C E S	3/24 C E S Z
C 0 8 L 23/00		C 0 8 L 23/00
23/04		23/04
101/00		101/00

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 4 頁)

(21) 出願番号 特願平9-262985

(22) 出願日 平成9年(1997) 9月29日

(71) 出願人 592171511

アムコエンタープライズ株式会社
東京都渋谷区渋谷4-3-27

(72) 発明者 由 井 浩

東京都渋谷区渋谷4丁目3番27号 アムコ
エンタープライズ株式会社内

(72) 発明者 中 喜 代 巳

東京都渋谷区渋谷4丁目3番27号 アムコ
エンタープライズ株式会社内

(72) 発明者 菊 地 紀 洋

千葉県東葛飾郡関宿町木間ヶ瀬字下新宿
5376番の1 株式会社ディー・ジェー・ケーリ
サーチセンター内

(74) 代理人 弁理士 川上 肇

(54) 【発明の名称】 架橋ポリエチレンを含む成形材料

(57) 【要約】

【課題】本発明は、それ自体は溶融し難い架橋ポリエチレンを溶融成形可能に変性した材料を提供する。

【解決手段】架橋ポリエチレンと熱可塑性ポリマーの混合物を、二軸混練押出し機や石臼型混練押出し機等を用いて、該熱可塑性ポリマーの溶融温度以上の温度で、剪断力をかけながら混練することにより溶融成形可能な材料が効率的に得られる。本発明の材料は、架橋ポリエチレンと熱可塑性ポリマーの単なる混合物より溶融性、流動性に優れ、はるかに成形性が良好であり、得られる成形品の物性も優れている。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 架橋ポリエチレンの破砕体に熱可塑性ポリマーを添加して混合物となし、熱可塑性ポリマーの熔融温度以上の温度で、剪断力をかけながら該混合物を混練してなる成形材料

【請求項2】 架橋ポリエチレンが化学架橋ポリエチレンである特許請求の範囲第1項記載の成形材料

【請求項3】 熱可塑性ポリマーがポリオレフィンである特許請求の範囲第1項乃至第2項のいずれかに記載の成形材料

【請求項4】 熱可塑性ポリマーの含有量が5重量%以上である特許請求の範囲第1項乃至第3項のいずれかに記載の成形材料

【請求項5】 熱可塑性ポリマーの熔融温度乃至熔融温度より100℃高い温度で混練してなる特許請求の範囲第1項乃至第4項のいずれかに記載の成形材料

【請求項6】 熱可塑性ポリマーの熔融温度より5℃乃至40℃高い温度で混練してなる特許請求の範囲第1項乃至第4項のいずれかに記載の成形材料

【請求項7】 10℃/分の昇温速度で測定したDSCの熔融挙動で、吸熱ピークの温度が用いたポリオレフィン単体よりも1℃以上低いことを特徴とする請求項3に記載の成形材料

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、電線被覆などに用いられている架橋ポリエチレンから得られる成形材料に関わり、更に詳しくは架橋ポリエチレンと熱可塑性ポリマーの混合物から得られる熔融成形可能な材料に関するものである。

【0002】

【従来の技術】架橋ポリエチレンは、それ自身を単独で、射出成形や押出し成形のような生産性の高い加工プロセスにかけることが難しい。そのため、電線などに使われている架橋ポリエチレンの絶縁被覆材は、それをリサイクルして利用しようとする場合、一旦粒状あるいは粉末状にして、熱可塑性樹脂にフィラーとして混合し、射出成形や押出し成形にかけて、成形品を得ようとする試みが一般に行われている。

【0003】しかしながら、現在までのところ架橋ポリエチレンを直接熔融成形可能な材料に変換してリサイクル利用される技術は確立されていない。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、それ自体は熔融し難い架橋ポリエチレンを変性して熔融成形可能な材料を提供することを課題とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明の採用する手段は、架橋ポリエチレンの破砕体と熱可塑性ポリマーの混合物を、該熱可塑性ポリマーの熔融温度以上の温度で、

剪断力をかけながら混練することにより熔融成形可能な材料を得ようとするものである。

【0006】発明者らは、それ自体は熔融し難い架橋ポリエチレンに熔融性、流動性を付与することについて鋭意研究した結果、驚くべきことに、架橋ポリエチレンに熱可塑性ポリマーを添加して混合し、剪断力のかかる装置を用いて、熱可塑性ポリマーの熔融温度以上の温度で混練することにより、熔融成形可能な材料が得られることを発見し、本発明に到達した。

10 【0007】

【発明の実施の形態】以下、本発明の架橋ポリエチレンを熔融成形可能にした材料について詳しく説明する。

【0008】本発明に適用される架橋ポリエチレンは、有機過氧化物やシラン化合物などによる化学的方法である化学架橋ポリエチレンと電子線照射による電子線架橋ポリエチレンである。これら架橋ポリエチレンは、加熱により部分的には熔融することはあっても、全体としては極めて熔融し難いため、流動性に乏しく、架橋ポリエチレン単独では射出成形や押出し成形が不可能なポリマーである。

20

【0009】これら架橋方法の異なる架橋ポリエチレンの中でも、成形加工性、得られる成形体の性能の点で化学架橋ポリエチレンの方が優れている。

【0010】本発明に用いる架橋ポリエチレンの破砕体の形状は好ましくはベレット状で、50mm以下、好ましくは10mm以下の粒径のものであることが望ましい。

30

【0011】本発明の熱可塑性ポリマーとしては、一般の熱熔融性のポリマーが使用可能である。本発明により得られる材料には、架橋ポリエチレンの他に添加した熱可塑性ポリマーが含まれるので、得られる材料の用途により、適切な熱可塑性ポリマーを予め選択することが好ましい。例えば電線被覆材の架橋ポリエチレンを用い、それらのリサイクル利用を目的とする場合には、熱可塑性ポリマーとしては低廉で加工性が良く、汎用性のあるポリエチレン、ポリプロピレンなどのポリオレフィンが好適である。

【0012】熱可塑性ポリマーの添加量は、架橋ポリエチレンを熔融成形可能にする必要最小限の量であれば良く、5重量%以上である。5重量%より低い熱可塑性ポリマーの添加量では、得られる材料に熔融成形性を付与する能力が乏しい。

【0013】架橋ポリエチレンの破砕体に熱可塑性ポリマーの好ましくはベレットを添加してブレンダーなどの攪拌機により混合する。この混合物を加熱しながら、剪断力のかかる装置、例えば2軸混練押出し機、石臼型混練押出し機、混練用オープンロール或いはバンバリーミキサーなどを通して、熱可塑性ポリマーの熔融状態で混練する。これらの装置の中でも、2軸混練押出し機、石臼型混練押出し機は生産性が高く、剪断、混練性

50

能も勝れており、混練条件による性能変動も小さいので本発明の材料の製造にはより適した装置として挙げることが出来る。計量投入が可能な複数個の投入口を有する混練装置の場合には、架橋ポリエチレンと熱可塑性ポリマーを前以て混合することなく、装置の別々の投入口から各ポリマーを投入して混練しても良い。

【0014】熱可塑性ポリマーの熔融温度以上の温度で、架橋ポリエチレンと熱可塑性ポリマーを混練することにより、混練装置からは一体となって熔融した両ポリマーの複合体が得られる。この熔融した複合体は、混練装置から取り出し、破碎或いは裁断して、粗粒体或いはベレット化することにより、熔融成形用の材料として供することが出来る。

【0015】両ポリマー混合物の混練温度は、熱可塑性ポリマーの熔融温度乃至熔融温度より100℃、好ましくは熔融温度より5℃乃至40℃高い温度が適当である。混練機の剪断力をより有効に発揮させるために、その温度は混練機の許容能力の範囲で出来るだけ低いことが好ましい。

【0016】ここで得られる架橋ポリエチレンを含む材料は、従来の成形装置を用いて射出成形、押出し成形及び圧縮成形などにより、種々の形状の成形品、シート及びフィルムなどにする事が出来る。また、この架橋ポリエチレンを含む材料をマスターバッチとし、熱可塑性ポリマーの任意の量を加えて同様の成形品、シート及びフィルムなどにする事が出来る。更に特殊な形態として、高い剪断力がかけられる混練機能を有する押出し成形機を用いて、架橋ポリエチレンの破碎体と熱可塑性ポリマーの混合物を熱可塑性ポリマーの熔融温度以上の温度で剪断力をかけながら混練し、直接シート或いはフィルムを成形することもできる。本発明の成形材料は熱可塑性ポリマーと架橋ポリエチレンが部分的にアロイ化している。アロイ化の程度はDSCの熱的性質の測定によって知ることができる。10℃/分の昇温速度で測定したDSCの熔融挙動で吸熱ピークの温度が熱可塑性ポリマー単体よりも低下しているのが観測される。吸熱ピーク温度の低下は1℃以上であり、高度にアロイ化しているものは5℃以上に及ぶ。

【0017】

【実施例】以下、例をあげて本発明を説明するが、これらの例によって本発明の範囲が制限されるものではない。

表-1

混練物組成

化学架橋PE/PP
化学架橋PE/HIPS
化学架橋PE/PA-12

【0020】実施例-3

化学架橋ポリエチレン（化学架橋PE）とポリプロピレ

*【0018】実施例-1

化学架橋ポリエチレンで被覆された廃電線から銅線を取り除いて得られた廃架橋ポリエチレンをクラッシャーで破碎した約5mm粒径の化学架橋ポリエチレンの粗粒体80重量部に、粒径約3mmの高密度ポリエチレンベレット20重量部を加え、ブレンダーを用いて均一に混合して両ポリマーの混合物を得た。次いで、スクリー回転数を200rpmにセットした二軸混練押出し機（ベルストルフ社製：ZE-40A）に、このポリマー混合物を連続的に投入し、剪断混練中は該押出し機のシリンダー温度を180℃に保持しながら混練を行った。混練物をノズルから押出し冷却、カットして、粒径約5mmのベレットを得た。得られたベレットを射出成形して、3.0mm厚さのJIS K7113、1号形試験片を作製した。引張速度100mm/分で、引張試験を行った。

引張強度； 175Kgf/cm²

伸度； 250%

120d衝撃強さ（幅3mm、ノッチ付）を測定したが、30Kgf・cmハンマーで破壊しなかった。また、試験片のショアー硬度（Dスケール）は50であった。

【0019】実施例-2

実施例-1と同様の化学架橋ポリエチレン（化学架橋PE）の粗粒体とベレットの粒径が約3mmのポリプロピレン（PP）、耐衝撃性ポリスチレン（HIPS）およびポリアミド-12（PA-12）を各々下記の割合で混合して、3種の混合物を得た。

化学架橋PE/PP = 70重量部/30重量部

化学架橋PE/HIPS = 70重量部/30重量部

化学架橋PE/PA-12 = 70重量部/30重量部

次いで、多段石臼型混練押出し機（KCK社製：KCK EX80×6）のブレード段数は6段、ブレードクリアランスは、3mm、2mm、1mmの3段階で、前段は広く、後段は狭くなるようにセットし、混練部の温度を180℃に、回転数を60rpmに設定した。この混練押出し機に上記ポリマーの混合物を連続投入して混練を行い、実施例1と同じように混練物をノズルから押出し3種のベレットを得た。得られた3種のベレットから加熱圧縮成形により、約2mm厚さのシートを作製した。これらのシートからJIS K7113、2号形試験片をつくり、実施例1と同条件で引張試験を行った。試験結果を表-1に示す。

試験片厚さ 引張強度 伸度
(mm) (Kgf/cm²) (%)

2.05 205 550

2.09 150 50

1.95 170 220

ン（PP）は実施例2と同様のポリマーを使用し、両者の混合比を変化させて、混練用オープンロールにより混

練を行った。混練温度はポリプロピレン含量の小さいものは高く、その含量が大きいものは低くセットした。混練物ペレットから加熱圧縮成形によりシートを作製した。これらのシートからJIS K7113、2号形試験片をつくり、実施例1と同条件で引張試験を行った。化学架橋PEとPPの混合比、混練温度および試験結果を表-2に示す。さらに、表-2 No. 3の材料*

表-2

No.	化学架橋PE/PP (部)	混練温度 (°C)	試験片厚さ (mm)	引張強度 (Kgf/cm ²)	伸 度 (%)
1	95/5	200	2.50	160	150
2	90/10	190	2.07	175	170
3	80/20	185	2.10	185	190
4	70/30	180	2.30	180	200
5	60/40	175	2.06	175	210
6	50/50	170	1.90	182	220

【0021】実施例-4

実施例-2と同様の化学架橋ポリエチレン（化学架橋PE）とポリプロピレン（PP）を各50重量部を混合し、混練温度を165°Cおよび240°Cで、実施例-2※20

表-3

化学架橋PE/PP (部)	混練温度 (°C)	試験片厚さ (mm)	引張強度 (Kgf/cm ²)	伸 度 (%)
50/50	165	2.00	195	700
50/50	240	2.05	180	150

【0022】実施例-5

実施例-1と同様の化学架橋ポリエチレン（化学架橋PE）と低密度ポリエチレン（PE）を使用して、化学架橋PE/PEの混合比を80重量部/20重量部および50重量部/50重量部の2種の混合物を単軸混練押出★30

表-4

化学架橋PE/PE (部)	混練温度 (°C)	試験片厚さ (mm)	引張強度 (Kgf/cm ²)	伸 度 (%)
80/20	160	2.10	200	250
50/50	160	2.15	175	30

【0023】

【発明の効果】単独では溶融し難い架橋ポリエチレンに熱可塑性ポリマーを加え、熱可塑性ポリマーの溶融温度以上の温度に加熱して、剪断力をかけながら混練して得られる本発明の材料は、溶融性、流動性が生起されてい 40

*の加熱圧縮成形シートを切り出して、昇温速度10°C/分の条件でDSC測定を行なった所、吸熱ピーク温度が164.0°Cで、原料として用いたポリプロピレンの吸熱ピーク温度170.0°Cよりも6.0°C低く、ポリプロピレンと架橋ポリエチレンが部分的にアロイ化していることが認められた。

※と同様の石臼型混練押出し機により混練物のペレットを得た。これらのペレットから実施例-3と同様にしてJIS K7113、2号形試験片をつくり、引張試験を行って、表-3の試験結果を得た。

★し機（陸亜社製：RY-30）で混練した。混練温度はいずれも160°Cに設定した。混練物をペレット化し、加熱圧縮成形でシートを作製して、JIS K7113、2号形試験片をつくり、引張試験を行って、表-4の試験結果を得た。

るので、射出成形や押出し成形など溶融成形が可能である。また、本発明の材料によって、従来、焼却廃棄されていた電線被覆などの廃架橋ポリエチレンに有用なリサイクル利用の途が見出された。